

PYRAZOLECARBOXAMIDE DERIVATIVES, PROCESS FOR THEIR PREPARATION, AND BACTERICIDES CONTAINING THEM AS EFFECTIVE INGREDIENTS**Publication number:** WO8602641**Publication date:** 1986-05-09**Inventor:** NISHIDA SUMIO (JP); OHSUMI TADASHI (JP);
TSUSHIMA KAZUNORI (JP); MATSUO NORITADA
(US); MAEDA KIYOTO (JP); INOUE SATORU (GB)
Applicant: SUMITOMO CHEMICAL CO (JP)**Classification:****- International:** A01N43/56; C07D231/14; C07D231/16; A01N43/48;
C07D231/00; (IPC1-7): C07D231/14; A01N43/56;
C07D231/16**- european:** A01N43/56; C07D231/14; C07D231/16**Application number:** WO1985JP00591 19851022**Priority number(s):** JP19850121947 19850605; JP19850150935 19850708;
JP19840227462 19841029**Also published as:** EP0199822 (A1)
 US4742074 (A1)
 EP0199822 (A4)
 BR8506974 (A)
 EP0199822 (B1)**Cited documents:** JP5287168
 JP49116062**Report a data error here**

Abstract not available for WO8602641

Abstract of corresponding document: **US4742074**

PCT No. PCT/JP85/00591 Sec. 371 Date Mar. 31, 1986 Sec. 102(e) Date Mar. 31, 1986 PCT Filed Oct. 22, 1985 PCT Pub. No. WO86/02641 PCT Pub. Date May 9, 1986. A pyrazolecarboxamide derivative represented by the formula hereinbelow is useful since it has preventively, curatively or systematically controlling effects against various plant diseases and fungicides containing said compound as an active ingredient have excellent controlling activities: wherein R1 and R2 which are identical or different and represent each a hydrogen atom, a halogen atom, a methyl group, an ethyl group or a trifluoromethyl group, R3 represents a hydrogen atom or a methyl group and n represents 0 or 1.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

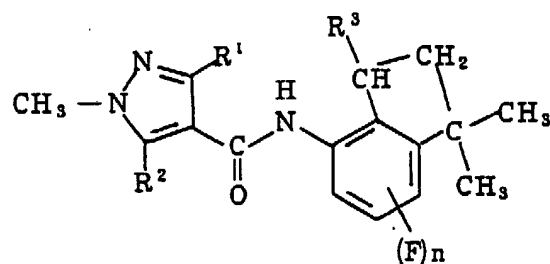
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 ⁴ C07D 231/14, 231/16 A01N 43/56	A1	(11) 国際公開番号 WO 86/ 02641 (43) 国際公開日 1986年5月9日 (09. 05. 86)
(21) 国際出願番号 PCT/JP85/00591 (22) 国際出願日 1985年10月22日 (22. 10. 85) (31) 優先権主張番号 特願昭59-227462 特願昭60-121947 特願昭60-150935 (32) 優先日 1984年10月29日 (29. 10. 84) 1985年6月5日 (05. 06. 85) 1985年7月8日 (08. 07. 85) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP] 〒541 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 西田寿典 (NISBIDA, Sumio) [JP/JP] 〒665 兵庫県宝塚市南2丁目14番7号 Hyogo, (JP) 大住忠司 (OHSUMI, Tadashi) [JP/JP] 〒662 兵庫県西宮市川添町7番10号202 Hyogo, (JP) 対馬和礼 (TSUSHIMA, Kazunori) [JP/JP] 〒662 兵庫県西宮市岡原町4番2-201 Hyogo, (JP) 松尾康忠 (MATSUO, Noritada) [JP/US] 14623 ニューヨーク ロチェスター、クインバイ ロード 304 New York, (US)		前田清人 (MAEDA, Kiyoto) [JP/JP] 〒662 兵庫県西宮市岡原町4番2-106 Hyogo, (JP) 井上 悟 (INOUE, Satoru) [JP/GB] ビイエス215デイトイ、エイボン、クリーブドン、 コーティフィールズ、ウエスタンフィールズ Avon, (GB). (74) 代理人 弁理士 三宅正夫, 外 (MIYAKE, Masao et al.) 〒100 東京都千代田区有楽町1丁目7番1号 有楽町電気ビル506号室 Tokyo, (JP) (81) 指定国 BR, CH (欧州特許), DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), KR, NL (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: PYRAZOLECARBOXAMIDE DERIVATIVES, PROCESS FOR THEIR PREPARATION, AND BACTERICIDES CONTAINING THEM AS EFFECTIVE INGREDIENTS		
(54) 発明の名称 ピラゾールカルボキサミド誘導体、その製造法およびそれを有効成分とする殺菌剤		
<div style="text-align: center;"> <p>(I)</p> </div>		
(57) Abstract <p>Pyrazolecarboxamide derivatives of general formula (I) (wherein R¹ and R² may be the same or different and each represents a hydrogen atom, a halogen atom, a methyl group, an ethyl group or a trifluoromethyl group, R³ represents a hydrogen atom or a methyl group, and n represents 0 or 1) are useful because they are effective in controlling many plant disease-inducing bacteria. Bactericides containing them as effective ingredients have an excellent bacteria-controlling effect.</p>		

(57) 要約

下記の一般式で示されるピラゾールカルボキサミド誘導体は、多くの植物病原菌に対して予防的、治療的あるいは浸透移行的防除力を有する点で有用であり、該誘導体を有効成分とする殺菌剤は、優れた防除効力を有する。

一般式



〔式中、 R^1 および R^2 は、同一または相異なりそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、メチル基、エチル基またはトリフルオロメチル基を表わし、 R^3 は水素原子またはメチル基を表わし、 n は 0 または 1 を表わす。〕

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

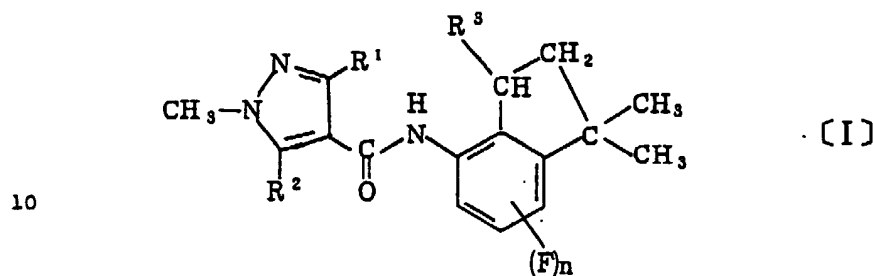
AT	オーストリア	FR	フランス	XL	マリー
AU	オーストラリア	GA	ガボン	XR	モーリタニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	XW	マラウイ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NL	オランダ
BR	ブラジル	IT	イタリア	NO	ノルウェー
BG	ブルガリア	JP	日本	RO	ルーマニア
CF	中央アフリカ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SD	スーダン
CG	コンゴ	KR	大韓民国	SE	スウェーデン
CH	スイス	LI	リヒテンシュタイン	SN	セネガル
CN	カメルーン	LK	スリランカ	SU	ソビエト連邦
DE	西ドイツ	LU	ルクセンブルグ	TD	チャード
DK	デンマーク	MC	モナコ	TC	トーゴ
FI	フィンランド	MG	マダガスカル	US	米国

- 1 -

明 細 書

ピラゾールカルボキサミド誘導体、その製造法および
それを有効成分とする殺菌剤

5 本発明は、一般式〔I〕



〔式中、 R^1 および R^2 は、同一または相異なりそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、メチル基、エチル基またはトリフルオロメチル基を表わし、 R^3 は水素原子またはメチル基を表わし、 n は 0 または 1 を表わす。〕

15 で示されるピラゾールカルボキサミド誘導体（以下、本発明化合物と記す）、その製造法およびそれを有効成分とする殺菌剤に関するものである。

20 本発明者らは、ピラゾールカルボキサミド化合物について鋭意検討を重ねた結果、上記一般式〔I〕で示される本発明化合物が、多くの植物病原菌に対して、予防的、治療的あるいは浸透移行的防除力を有することを見出し、本発明を完成させた。

25 本発明化合物が優れた効力を有する植物病害としては、

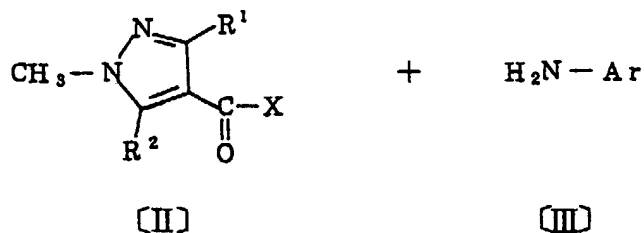
- 2 -

例えばイネの紋枯病 (*Rhizoctonia solani*)、疑似紋
 枯病 (*Rhizoctonia oryzae*, *R. solani* III B 型)、ム
 ズ類のさび病 (*Puccinia striiformis*, *P. graminis*,
P. recondita, *P. hordei*)、シャープアイスポット
 5 病 (*Rhizoctonia cerealis*)、雪腐病 (*Typhula*
incarnata, *T. ishikariensis*)、裸黒穂病
 (*Ustilago tritici*, *U. nuda*)、各種作物の立枯病
 (*Rhizoctonia solani*)、白絹病 (*Corticium*
rolfsii)、ジャガイモ、ビートのリゾクトニア病
 10 (*Rhizoctonia solani*)、ナシの赤星病
 (*Gymnosporangium haraeaeum*)、リンゴの黒星病
 (*Venturia inaequaris*)、牧草、芝生等の葉腐病
 (*Rhizoctonia solani*)、白絹病 (*Corticium rolfii*)、
 葉さび病 (*Uromyces trifolii*)、雪腐病 (*Typhula*
 15 *incarnata*, *T. ishikariensis*) 等が挙げられる。

本発明化合物は、例えば、下記に示す方法により製造
 することができる。

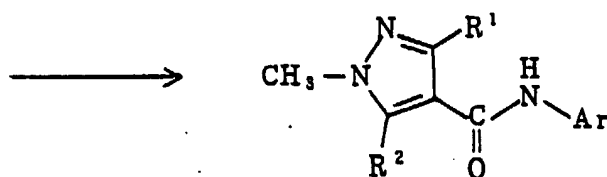
[方法 A]

20



25

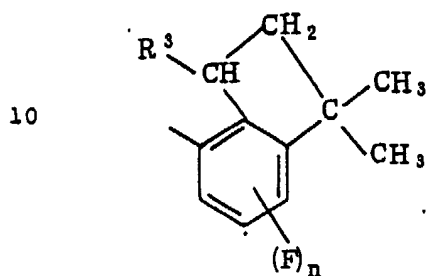
- 3 -



[I]

5

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および n は前述と同じ意味を表わす。 X はハロゲン原子を表わし、 Ar は一般式



10

(ここにおいて、 R^3 および n は

前述と同じ意味を表わす。) で示される基を表わす。]

15 即ち、一般式 [II] で示されるカルボン酸ハライド (例えば、カルボン酸クロリド、カルボン酸ブロミド、カルボン酸フルオリド) と一般式 [III] で示される 4-アミノインダン誘導体とを反応させることにより上記一般式 [I] で示される本発明化合物を得る方法。

20 該方法において、反応溶媒は必須ではないが通常、不活性溶媒が使用される。そのような溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、クロロホルム、ジクロロメタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシ

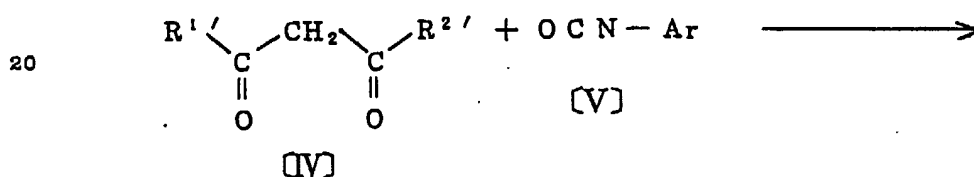
25

- 4 -

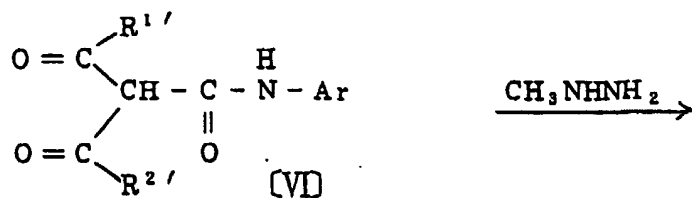
エタン等のエーテル類、アセトン、メチルイソブチルケ
 トン等のケトン類、酢酸エチル等のエステル類、アセト
 ニトリル等のニトリル類、ジメチルスルホキシド、スル
 ホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド
 5 など、およびこれらの混合溶媒が挙げられる。また、該
 方法において、反応を脱酸剤の存在下に行なうこともで
 き、そのような脱酸剤としては、トリエチルアミン、ピ
 リジン、N, N - ジメチルアニリン、4 - ジメチルアミ
 ノピリジン等の有機塩基あるいは炭酸ナトリウム、炭酸
 10 カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機
 塩基などが挙げられる。

該反応の反応温度は、特に限定されるものではないが、
 通常 0℃ ~ 150℃ の範囲である。また、該反応におけ
 る原料化合物の使用量は通常一般式〔II〕で示されるカ
 15 ルボン酸ハライド 1 モルに対し、一般式〔III〕で示され
 る 4 - アミノインダン誘導体が、0.8 ~ 1.5 モルの範囲
 である。

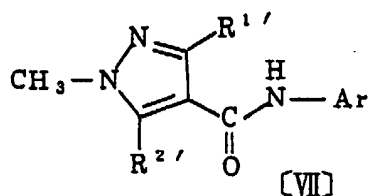
〔方法 B〕



- 5 -



5



- 10 [式中、Ar は前述と同じ意味を表わし、R^{1'}およびR^{2'}は同一または相異なり、メチル基またはエチル基を表わす。]

即ち、まず一般式〔IV〕で示されるジケトンを一
 般式〔V〕で示されるイソシアネートと反応させて、一
 般式〔VI〕で示されるカルバモイルジケトンを得、次いで該
 15 カルバモイルジケトンとメチルヒドラジンとを反応させ
 ることにより、上記の本発明化合物を得る方法。

該方法において、一般式〔IV〕で示されるジケトンと
 一般式〔V〕で示されるイソシアネートとの反応の際に、
 20 反応溶媒は必須ではないが、通常、不活性な溶媒が使用
 される。そのような溶媒としては例えばベンゼン、トル
 エン等の炭化水素類、クロロホルム、ジクロロメタン、
 クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエ
 ーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、
 25 ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル類、アセト

- 6 -

ン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど、およびこれらの混合溶媒が挙げられる。また、該反応においてトリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基、水素化ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基などを反応助剤として使用することもできる。

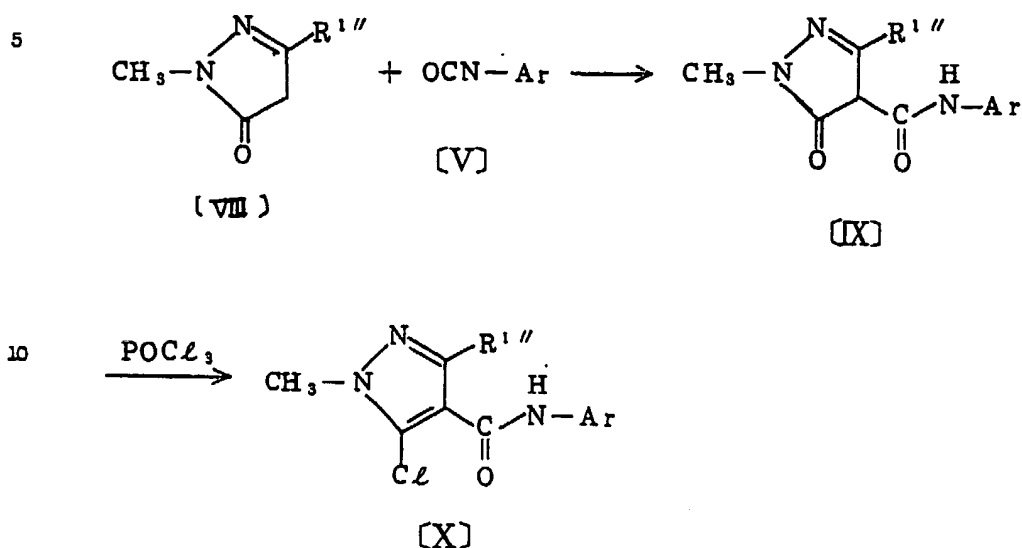
反応温度は、特に限定されるものではないが、通常、0℃～100℃の範囲で充分目的が達せられる。また、該反応における原料化合物の使用量は、通常一般式〔IV〕で示されるジケトン1モルに対して、一般式〔V〕で示されるイソシアネートが0.7～1.3モルの範囲である。

次に、このようにして得られる一般式〔VI〕で示されるカルバモイルジケトンとメチルヒドラジンとの反応において、溶媒は必須ではないが、通常、不活性な溶媒が使用される。そのような溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン等の炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、水など、およびこれらの混合溶媒が挙げられる。

該反応の反応温度は、特に限定されるものではないが、通常0℃から100℃あるいは使用される溶媒の沸点までの範囲の温度であり、また、該反応における原料化合物の使用量は、通常、一般式〔VI〕で示されるカルバモ

イルジケトン 1 モルに対して、メチルヒドラジン 0.9 ~ 1.5 モルの範囲である。

〔方法 C〕



〔式中、Ar は前記と同じ意味を表わし、R¹'' はメチル基、エチル基またはトリフルオロメチル基を表わす。〕
即ち、まず一般式〔VIII〕で示されるピラゾリン-5-オンを一般式〔V〕で示されるイソシアネートと反応させて、一般式〔IX〕で示される4-カルバモイルピラゾリン-5-オンに導びき、該化合物とオキシ塩化リンとを反応させることにより、一般式〔X〕で示される塩素置換ピラゾールカルボキサミド化合物を得る方法。

該方法において一般式〔VIII〕で示されるピラゾリン-
5-オンと一般式〔V〕で示されるイソシアネートとの
25 反応に際し、溶媒は必須ではないが、通常、不活性な溶

- 8 -

媒が使用される。そのような溶媒としては例えばベンゼン、トルエン等の炭化水素類、クロロホルム、ジクロロメタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル類、アセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど、およびこれらの混合溶媒が挙げられる。また
5 該反応においてトリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基、水素化ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基などを反応助剤として使用することもできる。

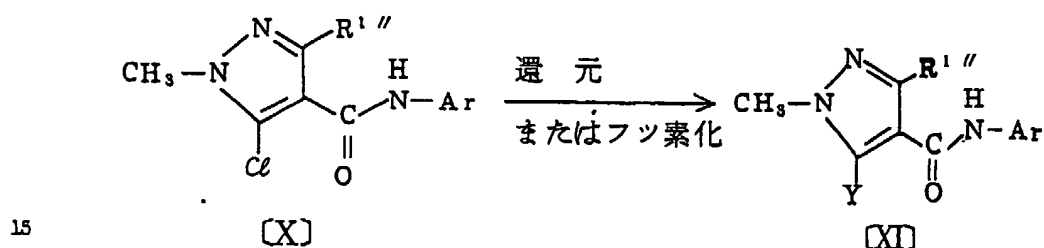
反応温度は特に限定されるものではないが、通常 0℃
～ 100℃ の範囲で充分目的が達せられる。また、該反
15 応における原料化合物の使用量は、通常 一般式〔Ⅴ〕で示されるイソシアネートが 0.7 ～ 1.3 モルの範囲である。

次にこのようにして得られる一般式〔Ⅸ〕で示されるカルバモイルピラゾリン-5-オンとオキシ塩化リンとの反応において、通常、溶媒は必要ではないが、不活性
20 な溶媒を使用することもでき、そのような溶媒としてはベンゼン、トルエン等の炭化水素類、クロロホルム、ジクロロメタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン等のエ
25 ーテル類などがあげられる。また、該反応において、N ,

N - ジメチルアニリン、N , N - ジエチルアニリン、4 - ジメチルアミノピリジン等の脱酸剤を反応助剤として使用することもできる。

該反応の反応温度は特に限定されるものではないが、通常室温から反応混合物の還流温度の範囲である。また、該反応における原料化合物の使用量は通常、一般式 [IX] で示されるカルバモイルピラゾリン - 5 - オン 1 モルに対してオキシ塩化リン 1.0 ~ 20 モルの範囲であり、好ましくは 5.0 ~ 10 モルの範囲である。

10 [方法 D]



[式中、R^{III} は前述と同じ意味を有し、Y は水素原子またはフッ素原子を表わす。]

即ち、[方法 C] により得られる塩素置換ピラゾールカルボキサミド化合物を、還元反応に付することにより塩素原子を水素原子に置換させるか、または該塩素置換ピラゾールカルボキサミド化合物とフッ素化剤を作用させ塩素 / フッ素交換反応を行なうことにより、一般式 [XI] で示されるピラゾールカルボキサミド化合物を得る方法。

25

- 10 -

該方法において、還元反応としては、例えばパラジウム-炭素などを触媒とする接触還元が挙げられる。代表的には、一般式〔X〕で示されるカルボキサミド化合物に対し5～50重量パーセントの量のパラジウム-炭素（Pd-C）を触媒として用い、水素圧1～2気圧で、無水酢酸ナトリウム、無水酢酸アンモニウムなどの脱酸剤の存在下にベンゼン、トルエン等の炭化水素類、酢酸エチル等のエステル類、メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類などを使用して接触還元を行なうことにより充分目的が達せられる。

また、塩素/フッ素交換反応において、用いられるフッ素化剤としては、フッ化カリウム、フッ化セシウムなどが挙げられ、その使用量は、通常、一般式〔X〕で示される塩素置換ピラゾールカルボキサミド化合物1モルに対し、1.0～5.0モルである。

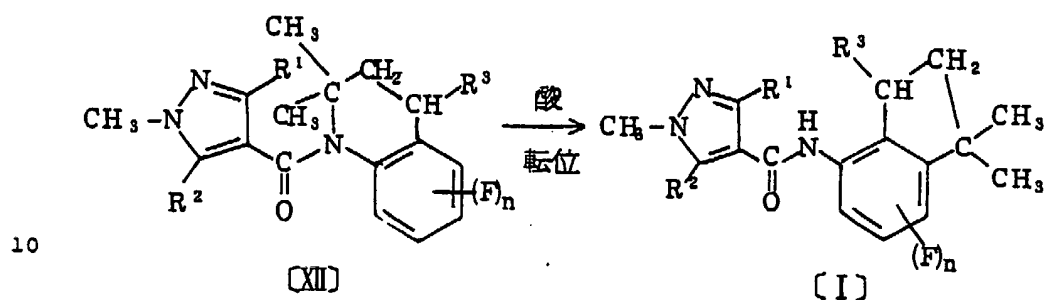
また、該反応においては、通常、不活性溶媒が使用され、そのような溶媒としては例えばトルエン、キシレン等の炭化水素類、ビス（2-メトキシエチル）エーテル等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど、およびこれらの混合溶媒が挙げられる。

反応温度は通常、100～200℃の範囲である。

尚、該反応において反応助剤としてフッ化カルシウムや相間移動触媒を用いることもできる。使用される相間移動触媒としては、相間移動触媒として広く知られてい

るクラウンエーテル類、テトラアルキルアンモニウムハライド類のような四級アンモニウム塩、テトラアルキルホスホニウムハライド類のようなホスホニウム塩などが挙げられる。

5 [方法E]



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および n は前述と同じ意味を有する。]

即ち、一般式〔ⅩⅦ〕で示されるテトラヒドロキノリン
15 を酸触媒の存在下に転位させることによつて、一般式
〔Ⅰ〕で示されるピラゾールカルボキサミド誘導体を得
る方法。

該方法において用いられる酸としては、プロトン酸およびフリーデル・クラフツ反応に触媒としてよく用いられるルイス酸が挙げられる。一般的には硫酸、リン酸、ポリリン酸などの無機酸で充分その目的が達せられ、これらの酸の使用はそれ自身が溶媒としての役割も兼ねる為、非常に有利である。また、該方法においては、必要に応じて例えば四塩化炭素などのハロゲン化炭素水素系の不活性溶媒を用いることもできる。

- 12 -

該方法の反応温度は通常 0℃～135℃の範囲である。

尚、本方法において原料化合物として用いられる一般式〔ⅩⅦ〕で示されるテトラヒドロキノリンは、例えば

E. Krövenagel ら, Chem. Ber., 55, 2309

5 (1922)、W. H. Cliffe ら, J. Chem. Soc., (C)
514 (1966) に記載の方法に類似の方法により合成される。

本発明化合物の例を次に示すが、勿論本発明化合物がこれら例示のみに限定されるものではない。

10 1, 3 - ジメチル - N - (1, 1 - ジメチルインダン
- 4 - イル) ピラゾール - 4 - カルボキサミド

1, 5 - ジメチル - N - (1, 1 - ジメチルインダン
- 4 - イル) ピラゾール - 4 - カルボキサミド

15 1, 3, 5 - トリメチル - N - (1, 1 - ジメチルイ
ンダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カルボキサミド

1, 3 - ジメチル - 5 - フルオロ - N - (1, 1 - ジ
メチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カルボキ
サミド

5 - クロロ - 1, 3 - ジメチル - N - (1, 1 - ジメ
20 チルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カルボキサ
ミド

5 - ブロモ - 1, 3 - ジメチル - N - (1, 1 - ジメ
チルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カルボキサ
ミド

25 1, 3 - ジメチル - 5 - ヨード - N - (1, 1 - ジメ

- 13 -

チルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カルボキサ
ミド

1 , 5 - ジメチル - 3 - フルオロ - N - (1 , 1 - ジ
メチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カルボキ
5 サミド

3 - フルオロ - 1 , 5 - ジメチル - N - (1 , 1 - ジ
メチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カルボキ
サミド

3 - クロロ - 1 , 5 - ジメチル - N - (1 , 1 - ジメ
10 チルインダン - 4 - イル) . ピラゾール - 4 - カルボキサ
ミド

3 - ブロモ - 1 , 5 - ジメチル - N - (1 , 1 - ジメ
チルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カルボキサ
ミド

1 , 5 - ジメチル - 3 - ヨード - N - (1 , 1 - ジメ
15 チルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カルボキサ
ミド

3 , 5 - ジフルオロ - 1 - メチル - N - (1 , 1 - ジ
メチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カルボキ
20 サミド

3 , 5 - ジクロロ - 1 - メチル - N - (1 , 1 - ジメ
チルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カルボキサ
ミド

3 , 5 - ジブロモ - 1 - メチル - N - (1 , 1 - ジメ
25 チルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カルボキサ

- 14 -

ミド

3 , 5 - ジョード - 1 - メチル - N - (1 , 1 - ジメ
チルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カルボキサ
ミド

5 1 - メチル - 3 - トリフルオロメチル - N - (1 , 1
- ジメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カル
ボキサミド

1 - メチル - 5 - トリフルオロメチル - N - (1 , 1
- ジメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カル
10 ボキサミド

3 - フルオロ - 1 - メチル - 5 - トリフルオロメチル
- N - (1 , 1 - ジメチルインダン - 4 - イル) ピラゾ
ール - 4 - カルボキサミド

5 - フルオロ - 1 - メチル - 3 - トリフルオロメチル
15 - N - (1 , 1 - ジメチルインダン - 4 - イル) ピラゾ
ール - 4 - カルボキサミド

3 - クロロ - 1 - メチル - 5 - トリフルオロメチル -
N - (1 , 1 - ジメチルインダン - 4 - イル) ピラゾ
ール - 4 - カルボキサミド

20 5 - クロロ - 1 - メチル - 3 - トリフルオロメチル -
N - (1 , 1 - ジメチルインダン - 4 - イル) ピラゾ
ール - 4 - カルボキサミド

5 - ブロモ - 1 - メチル - 3 - トリフルオロメチル -
N - (1 , 1 - ジメチルインダン - 4 - イル) ピラゾ
25 ル - 4 - カルボキサミド

- 15 -

5 - ヨード - 1 - メチル - 3 - トリフルオロメチル -
N - (1 , 1 - ジメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール
ル - 4 - カルボキサミド

1 , 3 - ジメチル - 5 - トリフルオロメチル - N -
5 (1 , 1 - ジメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール -
4 - カルボキサミド

1 , 5 - ジメチル - 3 - トリフルオロメチル - N -
(1 , 1 - ジメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール -
4 - カルボキサミド

10 3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) - 1 - メチル -
N - (1 , 1 - ジメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール
ル - 4 - カルボキサミド

1 , 3 - ジメチル - N - (1 , 1 , 3 - トリメチルイ
ンダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カルボキサミド

15 1 , 5 - ジメチル - N - (1 , 1 , 3 - トリメチルイ
ンダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カルボキサミド

1 , 3 , 5 - トリメチル - N - (1 , 1 , 3 - トリメ
チルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カルボキサ
ミド

20 1 , 5 - ジメチル - 3 - フルオロ - N - (1 , 1 , 3
- トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カ
ルボキサミド

1 , 3 - ジメチル - 5 - フルオロ - N - (1 , 1 , 3
- トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カ

25 ルボキサミド

- 16 -

3 - クロロ - 1 , 5 - ジメチル - N - (1 , 1 , 3 -
トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カル
ボキサミド

5 5 - クロロ - 1 , 3 - ジメチル - N - (1 , 1 , 3 -
トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カル
ボキサミド

5 - ブロモ - 1 , 3 - ジメチル - N - (1 , 1 , 3 -
トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カル
ボキサミド

10 1 , 3 - ジメチル - 5 - ヨード - N - (1 , 1 , 3 -
トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カル
ボキサミド

3 - ブロモ - 1 , 5 - ジメチル - N - (1 , 1 , 3 -
トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カル
15 ボキサミド

1 , 5 - ジメチル - 3 - ヨード - N - (1 , 1 , 3 -
トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カル
ボキサミド

3 , 5 - ジフルオロ - 1 - メチル - N - (1 , 1 , 3 -
20 - トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カ
ルボキサミド

3 , 5 - ジクロロ - 1 - メチル - N - (1 , 1 , 3 -
トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カル
ボキサミド

25 3 , 5 - ジブロモ - 1 - メチル - N - (1 , 1 , 3 -

- 17 -

トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カル
ボキサミド

3 , 5 - ジョード - 1 - メチル - N - (1 , 1 , 3 -
トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カル

5 ボキサミド

1 - メチル - 3 - トリフルオロメチル - N - (1 , 1 ,
3 - トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 -
カルボキサミド

1 - メチル - 5 - トリフルオロメチル - N - (1 , 1 ,
10 3 - トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 -
カルボキサミド

3 - フルオロ - 1 - メチル - 5 - トリフルオロメチル
- N - (1 , 1 , 3 - トリメチルインダン - 4 - イル)
ピラゾール - 4 - カルボキサミド

15 5 - フルオロ - 1 - メチル - 3 - トリフルオロメチル
- N - (1 , 1 , 3 - トリメチルインダン - 4 - イル)
ピラゾール - 4 - カルボキサミド

3 - クロロ - 1 - メチル - 5 - トリフルオロメチル -
N - (1 , 1 , 3 - トリメチルインダン - 4 - イル) ピ
20 ラゾール - 4 - カルボキサミド

5 - クロロ - 1 - メチル - 3 - トリフルオロメチル -
N - (1 , 1 , 3 - トリメチルインダン - 4 - イル) ピ
ラゾール - 4 - カルボキサミド

5 - ブロモ - 1 - メチル - 3 - トリフルオロメチル -
25 N - (1 , 1 , 3 - トリメチルインダン - 4 - イル) ピ

- 18 -

ラゾール - 4 - カルボキサミド

5 - ヨード - 1 - メチル - 3 - トリフルオロメチル -
N - (1 , 1 , 3 - トリメチルインダン - 4 - イル) ピ
ラゾール - 4 - カルボキサミド

5 1 , 3 - ジメチル - 5 - トリフルオロメチル - N -
(1 , 1 , 3 - トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾ
ール - 4 - カルボキサミド

1 , 5 - ジメチル - 3 - トリフルオロメチル - N -
(1 , 1 , 3 - トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾ
10 ール - 4 - カルボキサミド

3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) - 1 - メチル -
N - (1 , 1 , 3 - トリメチルインダン - 4 - イル) ピ
ラゾール - 4 - カルボキサミド

3 - エチル - 1 - メチル - N - (1 , 1 - ジメチルイ
15 ンダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カルボキサミド

5 - エチル - 1 - メチル - N - (1 , 1 - ジメチルイ
ンダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カルボキサミド

3 - エチル - 1 - メチル - N - (1 , 1 , 3 - トリメ
チルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カルボキサ
20 ミド

5 - エチル - 1 - メチル - N - (1 , 1 , 3 - トリメ
チルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カルボキサ
ミド

1 , 3 - ジメチル - 5 - エチル - N - (1 , 1 - ジメ
25 チルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カルボキサ

- 19 -

ミド

1, 3 - ジメチル - 5 - エチル - N - (1, 1, 3 -
トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カル
ボキサミド

5 1, 5 - ジメチル - 3 - エチル - N - (1, 1 - ジメ
チルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カルボキサ
ミド

1, 5 - ジメチル - 3 - エチル - N - (1, 1, 3 -
トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カル

10 ボキサミド

3 - エチル - 5 - フルオロ - 1 - メチル - N - (1,
1 - ジメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カ
ルボキサミド

5 - エチル - 3 - フルオロ - 1 - メチル - N - (1,
15 1 - ジメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カ
ルボキサミド

3 - エチル - 5 - フルオロ - 1 - メチル - N - (1,
1, 3 - トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール -
4 - カルボキサミド

20 5 - エチル - 3 - フルオロ - 1 - メチル - N - (1,
1, 3 - トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール -
4 - カルボキサミド

5 - クロロ - 3 - エチル - 1 - メチル - N - (1, 1
- ジメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カル
25 ボキサミド

- 20 -

3 - クロロ - 5 - エチル - 1 - メチル - N - (1 , 1
- ジメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カル
ボキサミド

5 3 - トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 -
カルボキサミド

3 - クロロ - 5 - エチル - 1 - メチル - N - (1 , 1 ,
3 - トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 -
カルボキサミド

10 5 - ブロモ - 3 - エチル - 1 - メチル - N - (1 , 1
- ジメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カル
ボキサミド

3 - ブロモ - 5 - エチル - 1 - メチル - N - (1 , 1
- ジメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カル
15 ボキサミド

5 - ブロモ - 3 - エチル - 1 - メチル - N - (1 , 1 ,
3 - トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 -
カルボキサミド

3 - ブロモ - 5 - エチル - 1 - メチル - N - (1 , 1 ,
20 3 - トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 -
カルボキサミド

3 - エチル - 5 - ヨード - 1 - メチル - N - (1 , 1
- ジメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カル
ボキサミド

25 5 - エチル - 3 - ヨード - 1 - メチル - N - (1 , 1

- 21 -

- ジメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カル
ボキサミド

3 - エチル - 5 - ヨード - 1 - メチル - N - (1 , 1 ,
3 - トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 -
5 カルボキサミド

5 - エチル - 3 - ヨード - 1 - メチル - N - (1 , 1 ,
3 - トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 -
カルボキサミド

3 - エチル - 1 - メチル - 5 - トリフルオロメチル -
10 N - (1 , 1 - ジメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール
- 4 - カルボキサミド

5 - エチル - 1 - メチル - 3 - トリフルオロメチル -
N - (1 , 1 - ジメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール
- 4 - カルボキサミド

15 3 - エチル - 1 - メチル - 5 - トリフルオロメチル -
N - (1 , 1 , 3 - トリメチルインダン - 4 - イル) ピ
ラゾール - 4 - カルボキサミド

5 - エチル - 1 - メチル - 3 - トリフルオロメチル -
N - (1 , 1 , 3 - トリメチルインダン - 4 - イル) ピ
20 ラゾール - 4 - カルボキサミド

1 , 3 , 5 - トリメチル - N - (1 , 1 - ジメチル -
5 - フルオロインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カ
ルボキサミド

5 - クロロ - 1 , 3 - ジメチル - N - (1 , 1 - ジメ
25 チル - 5 - フルオロインダン - 4 - イル) ピラゾール -

- 22 -

4 - カルボキサミド

1, 3 - ジメチル - 5 - フルオロ - N - (1, 1 - ジ
メチル - 5 - フルオロインダン - 4 - イル) ピラゾール
- 4 - カルボキサミド

5 1, 5 - ジメチル - 3 - トリフルオロメチル - N -
(1, 1 - ジメチル - 5 - フルオロインダン - 4 - イル)
ピラゾール - 4 - カルボキサミド

1, 3, 5 - トリメチル - N - (1, 1 - ジメチル -
7 - フルオロインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カ
10 ルボキサミド

5 - クロロ - 1, 3 - ジメチル - N - (1, 1 - ジメ
チル - 7 - フルオロインダン - 4 - イル) ピラゾール -
4 - カルボキサミド

1, 3 - ジメチル - 5 - フルオロ - N - (1, 1 - ジ
15 メチル - 7 - フルオロインダン - 4 - イル) ピラゾール
- 4 - カルボキサミド

1, 5 - ジメチル - 3 - トリフルオロメチル - N -
(1, 1 - ジメチル - 7 - フルオロインダン - 4 - イル)
ピラゾール - 4 - カルボキサミド

20 次に本発明化合物の製造法につき合成例で詳しく説明
する。

合成例 1 (化合物 (6) の合成)

1, 1 - ジメチル - 4 - アミノインダン 1.61g 及び
ピリジン 2 ml のトルエン 50 ml 溶液に室温で攪拌しつつ、
25 5 - クロロ - 1 - メチル - 3 - トリフルオロメチルピラ

- 23 -

ゾール - 4 - カルボン酸クロリド 2.47 g のトルエン
10 ml 溶液を滴加し、その後室温で 12 時間攪拌した。
次に、反応溶液を冷水に注入し、分液した後、水層を酢
酸エチルで抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾
5 燥し、溶媒を留去した。

残渣をトルエンを用いて再結晶することによつて 5 -
クロロ - 1 - メチル - 3 - トリフルオロメチル - N -
(1 , 1 - ジメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール -
4 - カルボキサミド 3.01 g を得た。

10 mp. 119.9 °C

合成例 2 (化合物(1)の合成)

アセチルアセトン 600 mg (6.0 mmol) および 1 ,
1 - ジメチルインダン - 4 - イルイソシアネート 1.12
g (6.0 mmol) のトルエン 10 ml 溶液に、攪拌下室温
15 でトリエチルアミン 730 mg (7.2 mmol) を滴加し、
さらに室温で 12 時間攪拌した後、反応溶液を減圧下に
濃縮し、粗 3 - (1 , 1 - ジメチルインダン - 4 - イル
カルバモイル) ペンタン - 2 , 4 - ジオンを得た。次に、
得られた粗 3 - (1 , 1 - ジメチルインダン - 4 - イル
20 カルバモイル) ペンタン - 2 , 4 - ジオンをエタノール
10 ml に溶かし、その溶液にメチルヒドラジン 276 mg
(6.0 mmol) を加え、6 時間室温で攪拌し、さらに 1
時間加熱還流下に攪拌した。放冷後、溶媒を減圧留去し、
残渣をメタノールで再結晶して、1 , 3 , 5 - トリメチ
25 ル - N - (1 , 1 - ジメチルインダン - 4 - イル) ピラ

- 24 -

ゾール - 4 - カルボキサミド 1.25 g を得た。

mp 151.6 °C

合成例 3 (化合物(2)の合成)

1, 3 - ジメチルピラゾリン - 5 - オン 1.12 g
(10 mmol) を、トリエチルアミン 1.11 g を含むトル
エン 10 ml に懸濁させ、そこへ 1, 1 - ジメチルイン
ダン - 4 - イルイソシアネート 1.87 g のトルエン 2 ml
溶液を、攪拌下室温で滴加し、さらに室温で 12 時間攪
拌した。その後、その反応混合物を水で 3 回抽出し、水
10 層を濃塩酸で酸性にして氷冷し、生成した沈澱をろ取し、
風乾することによつて、1, 3 - ジメチル - 5 - オキシ
- N - (1, 1 - ジメチルインダン - 4 - イル) - 4,
5 - ジヒドロピラゾール - 4 - カルボキサミド 1.81 g
(mp 141.4 °C) を得た。次に、オキシ塩化リン 5 ml
15 および N, N - ジエチルアニリン 907 mg の混合物に得
られた 1, 3 - ジメチル - 5 - オキシ - N - (1, 1 -
ジメチルインダン - 4 - イル) - 4, 5 - ジヒドロピラ
ゾール - 4 - カルボキサミドを加え、その混合物を 1.5
時間、加熱還流下に攪拌した。得られた反応混合物を氷
20 水に注入し、クロロホルムで 3 回抽出し、クロロホルム
層を水洗し無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を
減圧留去し、残渣をエタノールで再結晶して 5 - クロロ
- 1, 3 - ジメチル - N - (1, 1 - ジメチルインダン
- 4 - イル) ピラゾール - 4 - カルボキサミド 0.96 g
25 を得た。

- 25 -

mp 175.2 °C

合成例 4 (化合物(3)の合成)

合成例(3)で得られた 5-クロロ-1,3-ジメチル-N-(1,1-ジメチルインダン-4-イル)ピラゾール-4-カルボキサミド 5270 mg をエタノール 6 ml に溶かし、無水酢酸ナトリウム 150 mg の存在下、Pd/C (5%) 40 mg の触媒として用いて、接触還元を行なった。反応後、触媒および沈殿物をセライトろ過し、溶媒を減圧留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに処し、1,3-ジメチル-N-(1,1-ジメチルインダン-4-イル)ピラゾール-4-カルボキサミド 156 mg を得た。

mp 146.8 °C

合成例 5 (化合物(5)の合成)

フッ化カリウム粉末 1.0 g、スルホラン 15 ml および 15 トルエン 20 ml を反応容器に入れ、加熱還流させながら、モレキラーシーブスで系内の水分を除去した後トルエンを留去し冷却した。次いで、これに、合成例 3 で得られた 5-クロロ-1,3-ジメチル-N-(1,1-ジメチルインダン-4-イル)ピラゾール-4-カルボキサミド 318 mg を加えて、窒素雰囲気下、180 ~ 200 °C で 16 時間加熱した。冷却後、反応液に水およびエーテルを加えて分液し水層をエーテル抽出し、エーテル層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに処し、5-フルオロ-1,3-ジメチル-

- 26 -

N - (1 , 1 - ジメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カルボキサミド 1.40 g を得た。

mp 138.5°C

¹⁹F - NMR スペクトル

5 測定溶媒 : CDCl₃ 外部標準 : CF₃CO₂H

48 ppm (CF₃CO₂H に対し、高磁場側)

合成例 6 (化合物 (11) の合成)

1,1,3 - トリメチル - 4 - アミノインダン 1.75 g 及び トリエチルアミン 2 ml のテトラヒドロフラン 50 ml 溶液に室温で攪拌しつつ、1,3,5 - トリメチルピラゾール - 4 - カルボン酸クロリド 1.73 g のテトラヒドロフラン 10 ml 溶液を滴加し、その後室温で 12 時間攪拌した。次に、反応溶液を冷水に注入し、分液した後、水層を酢酸エチルで抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。

残渣をトルエンを用いて再結晶することによつて 1,3,5 - トリメチル - N - (1,1,3 - トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール - 4 - カルボキサミド 2.55 g を得た。

20 mp. 176.2°C

合成例 7 (化合物 (15) の合成)

フッ化カリウム粉末 100 g、スルホラン 300 ml、トルエン 100 ml 及び 18 - クラウン - 6 5 g を反応容器に入れ、加熱還流させながら、モレキュラーシーブスで系内の水分を除去した後、トルエンを留去し冷却し

- 27 -

た。次いでこれに 5 - クロロ - 1 , 3 - ジメチル - N -
(1 , 1 , 3 - トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾ
ールカルボキサミド 4.2 g を加えて、窒素雰囲気下、
180 ~ 200 °C で 10 時間加熱攪拌した。冷却後、反
5 応液に水およびエーテルを加えて分液し、水層をエーテ
ルで抽出した。抽出液を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸
マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去し、残渣をシク
ロヘキサントルエン混合溶媒を用いて、再結晶するこ
とによつて 1 , 3 - ジメチル - 5 - フルオロ - N - (1 ,
10 1 , 3 - トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾール -
4 - カルボキサミド 3.15 g を得た。

mp. 136.9 °C

合成例 8 (化合物 (11) の合成)

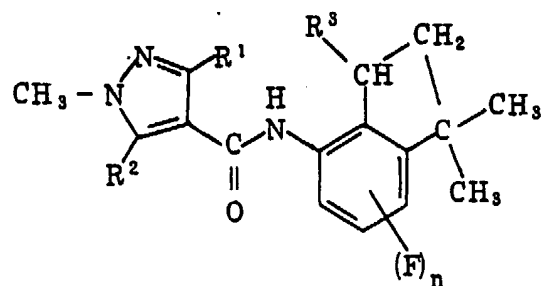
N - (1 , 3 , 5 - トリメチルピラゾール - 4 - イル
カルボニル) - 2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 2 , 3 ,
15 4 - テトラヒドロキノリン 0.31 g に 85 % 硫酸水 5
cc を室温下に加えた。同温度で一昼夜攪拌を続け、反
応液を氷水にあけた。析出した結晶を分別し、n - ヘキ
サンで洗浄した。乾燥後、n - ヘキサン - 酢酸エチルよ
20 り再結し、目的とする 1 , 3 , 5 - トリメチル - N -
(1 , 1 , 3 - トリメチルインダン - 4 - イル) ピラゾ
ール - 4 - カルボキサミド 0.17 g を得た。

このような製造法によつて製造できる本発明化合物の
代表的なもののいくつかを第 1 表に示す。

第 1 表

一般式

5



で示される化合物

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	n	Fの位置	物理定数	※ ¹⁹ F-NMR (ppm)
(1)	CH ₃	CH ₃	H	0	—	mp. 151.6℃	
(2)	CH ₃	Cl	H	0	—	mp. 175.2℃	
(3)	CH ₃	H	H	0	—	mp. 146.8℃	
(4)	CH ₃	CH ₃	H	1	5-	mp. 193.3℃	
(5)	CH ₃	F	H	0	—	mp. 138.5℃	48.0
(6)	CF ₃	Cl	H	0	—	mp. 119.9℃	-17.0
(7)	CF ₃	CH ₃	H	0	—	mp. 189.4℃	-18.5
(8)	CF ₃	H	H	0	—	mp. 144.1℃	-18.8
(9)	CH ₃	CF ₃	H	0	—	mp. 139.9℃	-20.7
(10)	H	CF ₃	H	0	—	mp. 106.0℃	-21.0
(11)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	—	mp. 176.2℃	
(12)	CH ₃	H	CH ₃	0	—	mp. 156.2℃	
(13)	H	CH ₃	CH ₃	0	—	mp. 161.0℃	
(14)	CH ₃	Cl	CH ₃	0	—	mp. 134.4℃	

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	n	F-位置	物理定数	¹⁹ F-NMR (ppm)※
(15)	CH ₃	F	CH ₃	0	—	mp. 136.9℃	48.2
(16)	CF ₃	CH ₃	CH ₃	0	—	mp. 161.8℃	-18.3
(17)	CH ₃	CF ₃	CH ₃	0	—	mp. 140.3℃	-20.3
(18)	CF ₃	Cl	CH ₃	0	—	mp. 157.4℃	-16.9
(19)	CF ₃	H	CH ₃	0	—	mp. 166.2℃	-18.8
(20)	C ₂ H ₅	CH ₃	H	0	—	mp. 126.8℃	
(21)	C ₂ H ₅	Cl	H	0	—	mp. 140.3℃	
(22)	C ₂ H ₅	F	H	0	—	mp. 105.6℃	47.8
(23)	C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	0	—	mp. 125.7℃	
(24)	C ₂ H ₅	F	CH ₃	0	—	mp. 98.3℃	48.1

※トリフルオロ酢酸を外部標準として用いた。マイナス
 の値は低磁場側を示している。

本発明化合物を殺菌剤の有効成分として用いる場合は、
 他の何らの成分も加えずそのまま用いてもよいが、通常
 は、固体担体、液体担体、界面活性剤その他の製剤用補
 助剤と混合して、乳剤、水和剤、懸濁剤、粒剤、粉剤、
 液剤等に製剤して用いる。

これらの製剤中の有効成分としての本発明化合物の含
 有量は、重量比で0.1～99.9%、好ましくは0.2～
 80%の範囲である。

上記製剤において、固体担体としては、カオリンクレ
 ー、アッタパルジャイトクレー、ペントナイト、酸性白

- 30 -

土、パイロフィライト、タルク、珪藻土、方解石、トウモロコシ穂軸粉、クルミ殻粉、尿素、硫酸アンモニウム、合成含水酸化珪素等の微粉末あるいは粒状物があげられ、液体担体としては、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類、イソプロパノール、エチレングリコール、セロゾルブ等のアルコール類、アセトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、大豆油、綿実油等の植物油、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、水等があげられる。

- 10 乳化、分散、湿展等のために用いられる界面活性剤としては、アルキル硫酸エステル塩、アルキル（アリール）スルホン酸塩、シアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルりん酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等の非イオン界面活性剤等があげられる。製剤用補助剤としては、リグニンスルホン酸塩、アルギン酸塩、ポリビニルアルコール、アラビアガム、CMC（カルボキシメチルセルロース）、PAP（酸性りん酸イソプロピル）等があげられる。

次に製剤例を示す。なお、本発明化合物は第1表の化合物番号で示す。部は重量部である。

製剤例 1

本発明化合物(1)～(24)の各々50部、リグニンスルホン酸カルシウム3部、ラウリル硫酸ナトリウム2部および合成含水酸化珪素45部をよく粉碎混合して水和剤
5 を得る。

製剤例 2

本発明化合物(1)～(24)の各々10部、ポリオキシエチレンスチリンフエニルエーテル14部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム6部、キシレン70部をよく
10 混合して乳剤を得る。

製剤例 3

本発明化合物(1)～(24)の各々2部、合成含水酸化珪素1部、リグニンスルホン酸カルシウム2部、ベントナイト30部およびカオリンクレー65部をよく粉碎混合
15 し、水を加えてよく練り合せた後、造粒乾燥して粒剤を得る。

製剤例 4

本発明化合物(1)～(24)の各々25部、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート3部、CMC3部、水
20 69部を混合し、粒度が5ミクロン以下になるまで湿式粉碎して懸濁剤を得る。

製剤例 5

本発明化合物(1)～(24)の各々2部、カオリンクレー88部およびタルク10部をよく粉碎混合して粉剤を得
25 る。

- 32 -

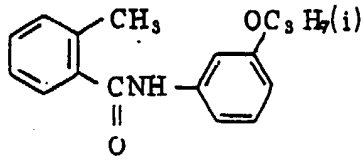
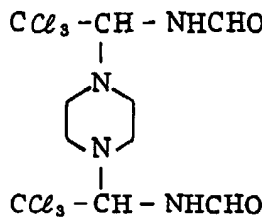
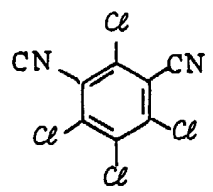
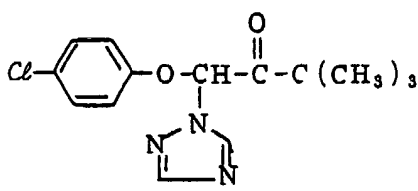
これらの製剤は、そのままか、または例えば水で希釈して植物体に直接施用するかあるいは土壌に施用する。さらに詳しくは植物体へ散布または散粉するか、土壌表面へ散布、散粉または散粒するか、あるいは必要に応じ
5 その後さらに土壌と混和するなど種々の形態で使用される。また、他の殺菌剤と混合して用いることにより、殺菌効力の増強を期待できる。さらに、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、除草剤、植物生長調節剤、肥料、土壌改良剤と混合して用いることもできる。

10 なお、本発明化合物は、水田、畑地、果樹園、牧草地、芝生地等の殺菌剤の有効成分として用いることができる。

本発明化合物を殺菌剤の有効成分として用いる場合、その施用量は、気象条件、製剤形態、施用時期、方法、場所、対象病害、対象作物等によつても異なるが、通常
15 1 アールあたり 0.5 ~ 100 g、好ましくは、1 g ~ 50 g であり、乳剤、水和剤、懸濁剤、液剤等を水で希釈して施用する場合、その施用濃度は、0.001 % ~ 1 %、好ましくは、0.005 % ~ 0.5 % であり、粒剤、粉剤等は、なんら希釈することなくそのまま施用する。

20 次に本発明化合物が殺菌剤の有効成分として有用であることを試験例で示す。なお、本発明化合物は、第1表の化合物番号で示し、比較対照に用いた化合物は第2表の化合物記号で示す。

第 2 表

化合物記号	化学構造式	備 考
A		市販殺菌剤 メプロニル
B		市販殺菌剤 トリホリン
C		市販殺菌剤 T P N
D		市販殺菌剤 トリアジメホン

20 試験例 1 イネ紋枯病予防効果試験

プラスチックポットに砂壤土を詰め、イネ（近畿
33号）を播種し、温室内で60日間育成した。6～7
葉が展開したイネの幼苗に、製剤例2に準じて乳剤にし
た供試化合物を、水で希釈して所定濃度にし、それを葉
25面に充分付着するように茎葉散布した。散布4時間後、

- 34 -

イネ紋枯病菌の含菌寒天片を貼付接種した。接種後 28℃、多湿下で 4 日間育成し、防除効力を調査した。その結果を第 3 表に示す。

尚、防除効力は、調査時の供試植物の発病状態すなわち葉、茎等の菌叢、病斑の程度を肉眼観察し、菌叢、病斑が全く認められなければ「5」、10%程度認めれば「4」、30%程度認めれば「3」、50%程度認めれば「2」、70%程度認めれば「1」、それ以上で化合物を供試していない場合の発病状態と差が認められなければ「0」として、0～5の6段階に評価し、0、1、2、3、4、5で示す（以下、同様）。

第 3 表

供試化合物	有効成分施用濃度 (ppm)	防除効力
(1)	10	5
(2)	10	5
(3)	10	5
(4)	10	5
(5)	10	5
(6)	10	5
(7)	10	5
(8)	50	5
(9)	50	5
(10.)	100	5

供試化合物	有効成分施用濃度 (ppm)	防除効力
(11)	1 0	5
(12)	1 0	5
(13)	5 0	5
(14)	1 0	5
(15)	1 0	5
(16)	1 0	5
(17)	1 0 0	5
(18)	1 0	5
(19)	1 0	5
(20)	5 0	5
(21)	5 0	5
(22)	1 0	5
(23)	1 0 0	5
(24)	1 0	5
A	1 0 0	4

試験例 2 イネ紋枯病浸透移行効果試験

130 ml 容のプラスチックポットに砂壤土を詰め、イネ（近畿 33 号）を播種し、温室内で 8 週間育成した。6～7 葉が展開したイネに、製剤例 2 に準じて乳剤にした供試化合物を水で希釈し、その所定量を土壤に灌注した。灌注後 7 日間温室内で育成し、イネ紋枯病菌の含菌寒天片を貼付接種した。接種後 28℃、多湿下で 4 日間

育成し、防除効力を調査した。その結果を第 4 表に示す。

第 4 表

供試化合物	薬剤処理量 (mg/ポット)	防除効力
(1)	1	5
(2)	1	5
(3)	1	5
(5)	1	5
(7)	1	5
(11)	1	5
(12)	1	5
(13)	1	5
(14)	1	5
(15)	1	5
(16)	1	5
(19)	1	5
(20)	1	5
A	1	2

試験例 3 水面施用によるイネ紋枯病防除効果試験

1 / 1 0 0 0 0 ワグネルポットに砂壤土を詰め、イ
 ネ（近畿 3 3 号）を播種し、温室内で 8 0 日間育成し
 た。9 ~ 1 0 葉が展開したイネの幼苗に、製剤例 1 に
 準じて水和剤にした供試化合物を、水で希釈し、その
 25 所定量を土壤に灌注した。灌注後 7 日間温室内で育成

し、イネ紋枯病菌含菌寒天片を貼付接種した。接種後
28℃、多湿下で4日間育成し、防除効力を調査した。
その結果を第5表に示す。

第 5 表

5	供試化合物	有効成分施用量 (g/10a)	防除効力
	(6)	1 0 0	5
	(7)	1 0 0	5
	(11)	1 0 0	5
	(12)	1 0 0	5
10	(13)	1 0 0	5
	(14)	1 0 0	5
	(15)	1 0 0	5
	(16)	1 0 0	5
	(19)	1 0 0	5
15	A	1 0 0	3

試験例4 コムギ赤さび病治療効果試験

プラスチックポットに砂壤土を詰め、コムギ（農林
73号）を播種し、温室内で10日間育成した。第2～
20 3葉が展開したコムギの幼苗に、コムギ赤さび病菌を散
粉接種した。接種後23℃、多湿下で1日育成し、製剤
例1に準じて水和剤にした供試化合物を水で希釈して所
定濃度にし、それを葉面に充分付着するように茎葉散布
した。散布後23℃照明下で7日間育成し、防除効力を
25 調査した。その結果を第6表に示す。

第 6 表

供試化合物	有効成分施用濃度 (ppm)	防除効力
(1)	1	5
(2)	1	5
(3)	1	5
(5)	1	5
D	1	0

10 試験例 5 コムギ赤さび病治療効果試験

プラスチックポットに砂壤土を詰め、コムギ（農林
73号）を播種し、温室内で10日間育成した。第2～
3葉が展開したコムギの幼苗にコムギ赤さび病菌を散粉
接種した。接種後23℃多湿下で1日育成し、製剤例2
15 に準じて乳剤にした供試化合物を、水で希釈して所定濃
度にし、それを葉面に充分付着するように茎葉散布した。
散布後23℃照明下で7日間育成し、防除効力を調査し
た。その結果を第7表に示す。

第 7 表

供試化合物	有効成分施用量 (ppm)	防除効力
(8)	50	5
	25	5
	12.5	5
	6.3	5

供試化合物	有効成分施用量 (ppm)	防除効力
(11)	5 0	5
	2 5	5
	1 2. 5	5
	6. 3	5
(14)	5 0	5
	2 5	5
(17)	5 0	5
	2 5	5
	1 2. 5	5
	6. 3	5
(18)	5 0	5
	2 5	5
	1 2. 5	5
	6. 3	5
(19)	5 0	5
	2 5	5
	1 2. 5	5
	6. 3	5
B	2 0 0	4
	1 0 0	3
	5 0	0
	2 5	0

試験例 6 インゲン白絹病防除効果試験

250 ml 容プラスチックポットにあらかじめふすま培
 地で培養した白絹病原菌を砂壤土とよく混合し詰めた。
 その上にインゲン（大正金時）を播種した。製剤例 1 に
 準じて水和剤にした供試化合物を水で希釈し、その所定
 量を土壌に灌注した。灌注後 3 週間温室内で育成し、地
 際部の茎の発病程度により殺菌効力を調査した。その結
 果を第 8 表に示す。

第 8 表

供試化合物	有効成分施用量 (mg / ポット)	殺菌効力
(1)	1	5
(2)	1	5
(3)	1	5
(5)	1	5
A	1	3

試験例 7 リンゴ黒星病予防効果試験

プラスチックポットに砂壤土を詰め、リンゴの種子を
 播種し、温室内で 30 日間育成した。第 5 本葉が展開し
 たリンゴの幼苗に、製剤例 1 に準じて水和剤にした供試
 化合物を、水で希釈して所定濃度にし、それを葉面に充
 分付着するように茎葉散布した。散布 4 時間後、リンゴ
 黒星病菌の孢子懸濁液を噴霧接種した。接種後 15℃多
 湿下で 14 日間育成し、防除効力を調査した。その結果

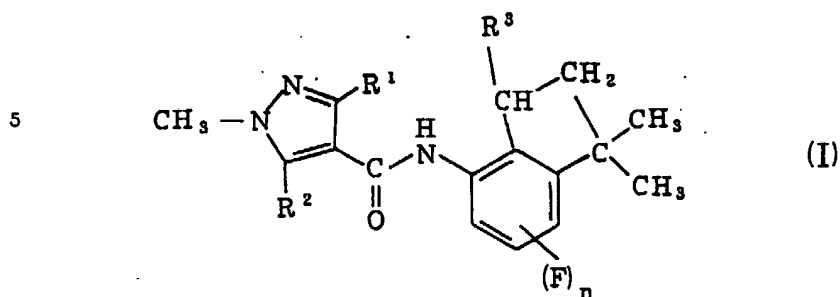
を第 9 表に示す。

第 9 表

供試化合物	有効成分施用量 (ppm)	防除効力
(8)	5 0 0	5
(11)	5 0 0	5
(18)	5 0 0	5
(19)	5 0 0	5
C	5 0 0	4

請求の範囲

(1) 一般式 (I)



[式中、 R^1 および R^2 は、同一または相異なりそれぞれ
 10 れ水素原子、ハロゲン原子、メチル基、エチル基または
 トリフルオロメチル基を表わし、 R^3 は水素原子または
 メチル基を表わし、 n は 0 または 1 を表わす。]

で示されるピラゾールカルボキサミド誘導体。

(2) 上記一般式 (I) において R^1 が、メチル基又はトリフ
 15 ルオロメチル基であり、 R^2 が水素原子、ハロゲン原子、
 メチル基又はトリフルオロメチル基である請求の範囲第
 1 項に記載のピラゾールカルボキサミド誘導体。

(3) 上記一般式 (I) において R^1 がメチル基又はトリフル
 オロメチル基であり、 R^2 が水素原子、フッ素原子、塩
 20 素原子又はメチル基である請求の範囲第 1 項に記載のピ
 ラゾールカルボキサミド誘導体。

(4) 上記一般式 (I) において R^1 がメチル基又はトリフル
 オロメチル基であり、 R^2 がフッ素原子又はメチル基で
 ある請求の範囲第 1 項に記載のピラゾールカルボキサミ
 25 ド誘導体。

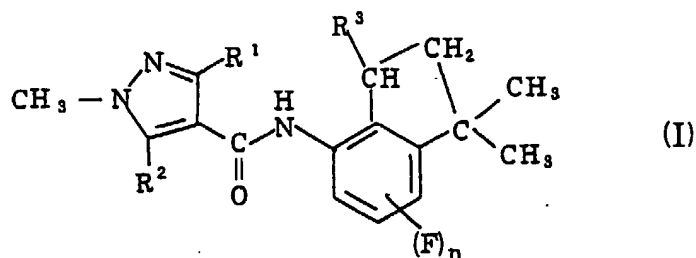
- (5) 上記一般式(I)において R^1 がメチル基又はトリフルオロメチル基であり、 R^2 がフッ素原子又はメチル基であり、 n が 0 である請求の範囲第 1 項に記載のピラゾールカルボキサミド誘導体。
- 5 (6) 上記一般式(I)において R^1 および R^2 がメチル基であり、 R^3 が水素原子であり、 n が 0 である請求の範囲第 1 項に記載のピラゾールカルボキサミド誘導体。
- (7) 上記一般式(I)において R^1 がメチル基であり、 R^2 がフッ素原子であり、 R^3 が水素原子であり、 n が 0 である請求の範囲第 1 項に記載のピラゾールカルボキサミド誘導体。
- 10 (8) 上記一般式(I)において、 R^1 がトリフルオロメチル基であり、 R^2 がメチル基であり、 R^3 が水素原子であり、 n が 0 である請求の範囲第 1 項に記載のピラゾールカルボキサミド誘導体。
- 15 (9) 上記一般式(I)において R^1 、 R^2 および R^3 がメチル基であり、 n が 0 である請求の範囲第 1 項に記載のピラゾールカルボキサミド誘導体。
- (10) 上記一般式(I)において、 R^1 および R^3 がメチル基であり、 R^2 がフッ素原子であり、 n が 0 である請求の範囲第 1 項に記載のピラゾールカルボキサミド誘導体。
- 20 (11) 上記一般式(I)において、 R^1 がトリフルオロメチル基であり、 R^2 が水素であり、 R^3 がメチル基であり、 n が 0 である請求の範囲第 1 項に記載のピラゾールカルボキサミド誘導体。
- 25

- 44 -

(12) 上記一般式(I)において R^1 および R^3 がメチル基であり、 R^2 が水素原子であり、 n が 0 である請求の範囲第 1 項に記載のピラゾールカルボキサミド誘導体。

(13) 一般式(I)

5



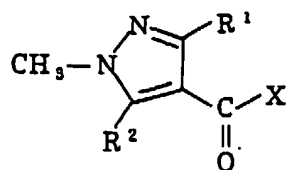
10 [式中、 R^1 および R^2 は、同一または相異なりそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、メチル基、エチル基またはトリフルオロメチル基を表わし、 R^3 は水素原子またはメチル基を表わし、 n は 0 または 1 を表わす。]
 で示されるピラゾールカルボキサミド誘導体を有効成分
 15 とすることを特徴とする殺菌剤。

(14) 上記一般式(I)において、 R^1 がメチル基またはトリフルオロメチル基であり、 R^2 が水素原子、フッ素原子、塩素原子またはメチル基である請求の範囲第 13 項に記載の殺菌剤。

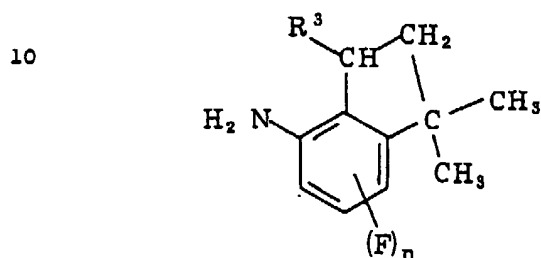
20 (15) 上記一般式(I)において、 R^1 がメチル基またはトリフルオロメチル基であり、 R^2 がフッ素原子またはメチル基であり、 n が 0 である請求の範囲第 13 項に記載の殺菌剤。

(16) 一般式

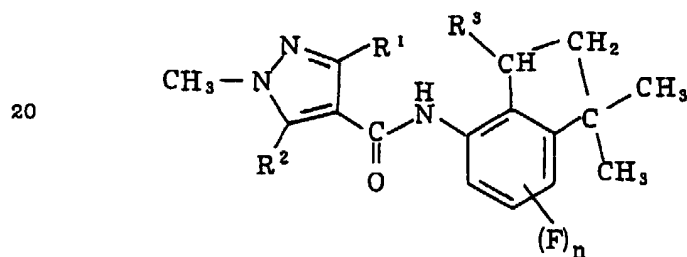
25



- 5 [式中、 R^1 および R^2 は同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、メチル基、エチル基またはトリフルオロメチル基を表わし、 X はハロゲン原子を表わす。]
で示されるカルボン酸ハライドと一般式

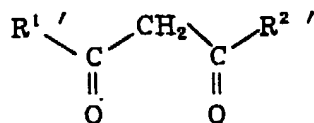


- [式中、 R^3 は、水素原子またはメチル基を表わし、 n
15 は 0 または 1 を表わす。]
で示される 4 - アミノインダン誘導体とを反応させることを特徴とする一般式



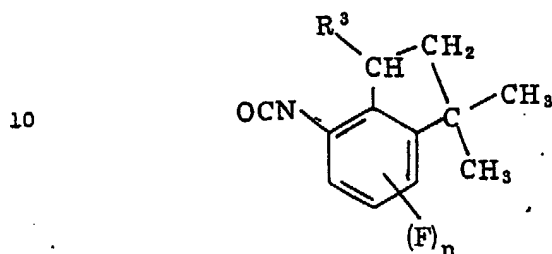
- [式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および n は前述と同じ意味を
有する。]
25 で示されるピラゾールカルボキサミド誘導体の製造法。

(17) 一般式



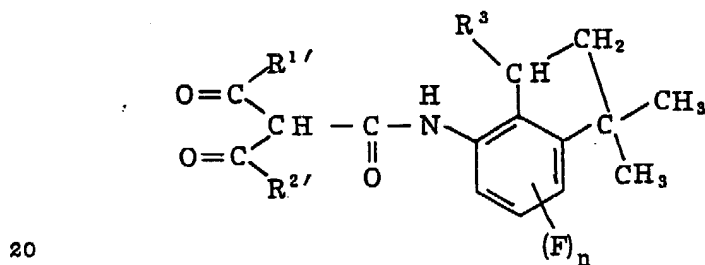
- 5 [式中、 $\text{R}^1 \text{ '}$ および $\text{R}^2 \text{ '}$ は、同一または相異なり、メチル基またはエチル基を表わす。]

で示されるジケトンと一般式



- [式中、 R^3 は水素原子またはメチル基を表わし、 n は 0 または 1 を表わす。]

- 15 で示されるイソシアネートとを反応させて、一般式

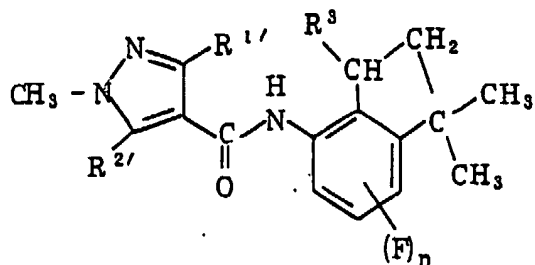


- [式中、 $\text{R}^1 \text{ '}$ 、 $\text{R}^2 \text{ '}$ 、 R^3 および n は前述と同じ意味を有する。]

で示されるカルバモイルジケトンを得、次いで該カルバモイルジケトンとメチルヒドラジンとを反応させること

- 25 を特徴とする一般式

- 47 -

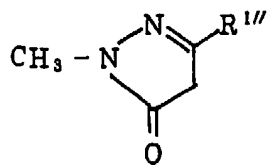


5 〔式中、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 R^3 および n は前述と同じ意味を有する。〕

で示されるピラゾールカルボキサミド化合物の製造法。

(18) 一般式

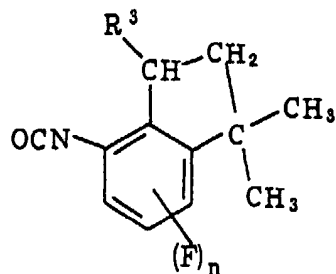
10



15 〔式中、 $R^{1''}$ はメチル基、エチル基またはトリフルオロメチル基を表わす。〕

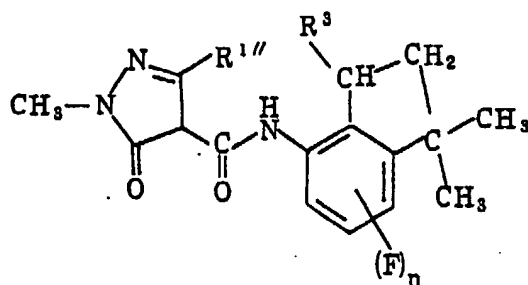
で示されるピラゾリン-5-オンと一般式

20



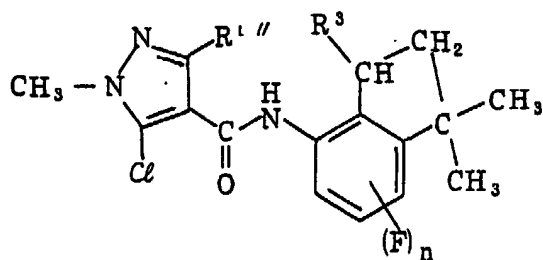
〔式中、 R^3 は水素原子またはメチル基を表わし、 n は 0 または 1 を表わす。〕

25 で示されるイソシアネートとを反応させ、一般式



5

〔式中、 $R^{1''}$ 、 R^3 および n は前述と同じ意味を有する。〕
 で示される 4-カルバモイルピラゾリン-5-オンを得、
 次いで該 4-カルバモイルピラゾリン-5-オンとオキ
 10 シ塩化リンとを反応させることを特徴とする一般式

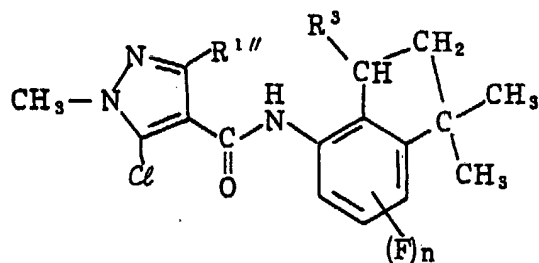


15

〔式中、 $R^{1''}$ 、 R^3 および n は前述と同じ意味を有する。〕
 で示される塩素置換ピラゾールカルボキサミド化合物の
 製造法。

(19) 一般式

20

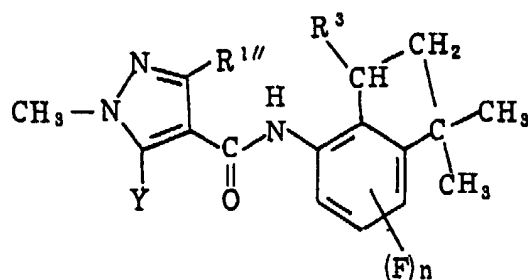


25 〔式中、 $R^{1''}$ はメチル基、エチル基またはトリフルオロ

メチル基を表わし、 R^3 は水素原子またはメチル基を表わし、 n は 0 または 1 を表わす。]

で示される塩素置換ピラゾールカルボキサミド化合物を還元するか、またはフッ素化剤と反応させることを特徴

とする一般式



10

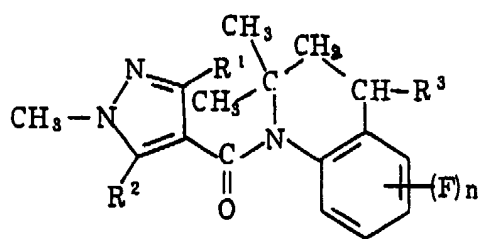
[式中、 $R^{1''}$ 、 R^3 および n は前述と同じ意味を有し、

Y は水素原子またはフッ素原子を表わす。]

で示されるピラゾールカルボキサミド化合物の製造法。

(20) 一般式

15



[式中、 R^1 および R^2 は同一または相異なり、水素原

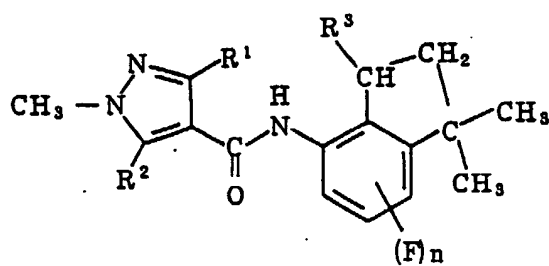
子、ハロゲン原子、メチル基、エチル基またはトリフ

ルオロメチル基を表わし、 R^3 は水素原子またはメチ

ル基を表わし、 n は 0 または 1 を表わす。]

で示されるテトラヒドロキノリン類に酸を作用させることを特徴とする一般式

25



5

[式中、R¹、R²、R³ および n は前述と同じ意味を有する。]

で示されるピラゾールカルボキサミド誘導体の製造法。


10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP85/00591

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁴ C07D 231/14, C07D 231/16, A01N 43/56		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched *		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C07D 231/14, C07D 231/16, A01N 43/56	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category ¹⁵	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
X	JP, A, 52-87168 (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization), 20 July 1977 (20. 07. 77) & DE, A, 2701091 & FR, A, 2337997 & US, A, 4134987	1 - 18
Y	JP, A, 49-116062 (Otsuka Pharmaceutical Co., Ltd.), 6 November 1974 (06. 11. 74) (Family: none)	16
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁹ Special categories of cited documents: ¹⁵</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ²	Date of Mailing of this International Search Report ³	
January 7, 1986 (07. 01. 86)	January 20, 1986 (20. 01. 86)	
International Searching Authority ¹	Signature of Authorized Officer ²⁰	
Japanese Patent Office		

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC)		
Int. Cl. ⁴ C07D 231/14, C07D 231/16, A01N 43/56		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分類体系	分類記号	
IPC	C07D 231/14, C07D 231/16, A01N 43/56	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP, A, 52-87168 (コモンウェルス・サイエンティフィック・アンド・インダストリアル・リサーチ・オーガナイゼーション), 20. 7月. 1977 (20. 07. 77) & DE, A, 2701091 & FR, A, 2337997 & US, A, 4134987	1-18
Y	JP, A, 49-116062 (大塚製薬株式会社), 6. 11月. 1974 (06. 11. 74) (ファミリーなし)	16
<p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
07. 01. 86	20.01.86	
国際調査機関	権限のある職員	40 84 13
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官 大 東 輝 雄	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.